

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-002738

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl.

C04B 35/46
C04B 35/626
H01B 3/12

(21)Application number : 2001-181450

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.2001

(72)Inventor : HOSOKURA TADASHI
MIYOSHI TOSHIYUKI

(54) METHOD FOR PRODUCING OXIDE POWDER WITH PEROVSKITE STRUCTURE, OXIDE POWDER WITH PEROVSKITE STRUCTURE, DIELECTRIC CERAMIC AND CERAMIC ELECTRONIC PARTS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain oxide powder with a perovskite structure such as barium titanate powder which has a particle size of $\leq 0.2 \mu\text{m}$, has a high c/a axial ratio of ≥ 1.0033 , and exhibits sufficient dielectric properties.

SOLUTION: Metallic hydroxide powder such as barium hydroxide powder and metallic oxide powder such as titanium oxide powder having a specific surface area of $\geq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ are mixed. This powdery mixture is subjected to heat treatment at 600 to 1,100° C in an air atmosphere under the total pressure of $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ or lower to obtain the oxide powder with a perovskite structure such as barium titanate powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-2738

(P2003-2738A)

(43) 公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード*(参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 4 B 35/46 | | C 0 4 B 35/46 | D 4 G 0 3 0 |
| 35/626 | | H 0 1 B 3/12 | 3 0 3 4 G 0 3 1 |
| H 0 1 B 3/12 | 3 0 3 | C 0 4 B 35/00 | A 5 G 3 0 3 |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2001-181450(P2001-181450) | (71) 出願人 | 000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 |
| (22) 出願日 | 平成13年6月15日(2001.6.15) | (72) 発明者 | 細倉 匡 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内 |
| | | (72) 発明者 | 三好 利幸 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内 |
| | | (74) 代理人 | 100085143 弁理士 小柴 雅昭 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法、ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末、誘電体セラミックおよびセラミック電子部品

(57) 【要約】

【課題】 粒子径が0.2 μ m以下で、c/a軸比が1.0033以上と大きく、十分な強誘電性を示す、チタン酸バリウム粉末のようなペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を得る。

【解決手段】 水酸化バリウム粉末のような金属水酸化物粉末と比表面積が10 m²/g以上の酸化チタン粉末のような金属酸化物粉末とを混合し、この混合粉末を、全圧が1×10⁻² Pa以下の大気雰囲気中において、600～1100℃の温度下で熱処理することによって、チタン酸バリウム粉末のようなペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を得る。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の金属酸化物粉末を用意するとともに、金属水酸化物粉末を用意し、前記金属酸化物粉末と前記金属水酸化物粉末とを混合し、得られた混合粉末を、全圧が $1 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 以下の大気雰囲気中において、 $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度下で熱処理する、各工程を備える、ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法。

【請求項2】 前記金属酸化物が酸化チタンであり、前記金属水酸化物が水酸化バリウムであり、前記ペロブスカイト構造を有する酸化物がチタン酸バリウムである、請求項1に記載のペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載の製造方法によって合成された、ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末。

【請求項4】 請求項3に記載のペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を含む粉末を焼成して得られた、誘電体セラミック。

【請求項5】 請求項4に記載の誘電体セラミックと、前記誘電体セラミックに関連して設けられた導体とを備える、セラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、たとえばチタン酸バリウム粉末のようなペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法、この製造方法によって得られたペロブスカイト構造を有する酸化物粉末、この酸化物粉末を用いて得られた誘電体セラミック、およびその誘電体セラミックを用いて構成されたセラミック電子部品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ペロブスカイト構造を有する酸化物、たとえば、チタン酸バリウムなどは、コンデンサなどの電子部品のための誘電体材料として用いられてきた。最近、このようなペロブスカイト構造を有する酸化物を、粒子径のより小さな粉末とすることが要望されている。

【0003】たとえば、積層セラミックコンデンサにおいては、誘電体セラミック層の厚みを薄くすることにより、小型かつ大容量化を図っているが、そのためには、誘電率がより高いだけでなく、粒子径がより小さいチタン酸バリウムのようなペロブスカイト構造を有する酸化物粉末が必要とされている。

【0004】これまでに、加水分解法や水熱合成法などの湿式法によって、粒子径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下のチタン酸バリウム粉末が得られている。また、固相法によっても、バリウム塩に炭酸バリウムを用いることによって、粒子径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下のチタン酸バリウム粉末が得ら

れている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】チタン酸バリウム粉末を加水分解法や水熱合成法などの湿式法によって製造しようとする場合、バリウム塩として水酸化バリウムを用いることが多い。

【0006】他方、チタン酸バリウムを固相法によって製造しようとする場合、バリウム塩としては炭酸バリウムを用いることが多い。これは、固体の水酸化バリウムが、常温常圧では不安定で、大気中の二酸化炭素と反応して炭酸バリウムになるのに対して、炭酸バリウムは、常温常圧で安定で、大気中での分解温度が 1100°C 程度であるためである。

【0007】固相法による、酸化チタンと炭酸バリウムとを原料としてのチタン酸バリウムの合成のための反応過程は複雑である。"Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO_3 " J. of Materials Science 18(1983) 3041に報告されているように、昇温とともに、まず、原料の一部で、 $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$ という反応が進行し、その後、 $\text{BaCO}_3 + \text{BaTiO}_3 \rightarrow \text{Ba}_2\text{TiO}_4 + \text{CO}_2$ という反応が進行し、最後に、 $\text{Ba}_2\text{TiO}_4 + \text{TiO}_2 \rightarrow 2\text{BaTiO}_3$ という反応が進行して、目的とするチタン酸バリウムが得られる。

【0008】上述したように、 BaTiO_3 が形成されるまでに複雑な反応過程を経るため、完全に反応を終了させるためには、仮焼すなわち熱処理温度を高く設定する必要がある。しかしながら、熱処理温度を高温にすると、反応とともに、粒成長も進行してしまい、得られたチタン酸バリウム粉末の粒子径が大きくなってしまう。

【0009】同様の問題が、チタン酸バリウムに限らず、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛などのペロブスカイト構造を有する酸化物の合成、または、これらの混合物や固溶体の合成においても遭遇する。

【0010】そこで、この発明の目的は、粒子径が小さく、かつ c/a 軸比が大きく、十分な強誘電性を示す、ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法を提供しようとすることである。

【0011】この発明の他の目的は、上述の製造方法によって得られたペロブスカイト構造を有する酸化物粉末、この酸化物粉末を用いて得られた誘電体セラミック、およびその誘電体セラミックを用いて構成されたセラミック電子部品を提供しようとすることである。

【0012】

【課題を解決するための手段】この発明に係るペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法は、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の金属酸化物粉末を用意するとともに、金属水酸化物粉末を用意し、これら金属酸化物粉末と前記金属水酸化物粉末とを混合し、得られた混合粉末

(3)

を、全圧が 1×10^{-2} Pa以下の大気雰囲気中において、 $600 \sim 1100$ ℃の温度下で熱処理する、各工程を備えることを特徴としている。

【0013】ここで、金属酸化物粉末と金属水酸化物粉末とは、通常、互いに異なる金属を含むものであり、また、金属酸化物粉末および金属水酸化物粉末としては、それぞれ、2種類以上のものが用いられてもよい。

【0014】この発明に係るペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法のより特定のな実施態様では、金属酸化物として酸化チタンが用いられ、金属水酸化物として水酸化バリウムが用いられ、得られたペロブスカイト構造を有する酸化物粉末がチタン酸バリウム粉末である。

【0015】この発明は、また、上述のような製造方法によって合成された、ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末、あるいは、より特定のには、チタン酸バリウム粉末にも向けられる。

【0016】この発明は、また、上述したペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を含む粉末を焼成して得られた、誘電体セラミックにも向けられる。より特定の、チタン酸バリウム粉末を含む粉末を焼成すれば、チタン酸バリウム系誘電体セラミックが得られる。

【0017】この発明は、さらに、上述した誘電体セラミックと、誘電体セラミックに関連して設けられた導体とを備えたセラミック電子部品にも向けられる。

【0018】このセラミック電子部品として、例えば、は、複数の誘電体セラミック層と、誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成された内部導体膜とを含む、積層体を備える、積層セラミックコンデンサのような積層セラミック電子部品があり、誘電体セラミック層が上述の誘電体セラミックから構成される。

【0019】

【発明の実施の形態】図1は、この発明が適用されるセラミック電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサ1を示す断面図である。

【0020】積層セラミックコンデンサ1は、誘電体セラミックからなる複数の積層された誘電体セラミック層2を有する積層体3と、この積層体3の第1および第2の端面4および5上にそれぞれ形成される外部導体としての第1および第2の外部電極6および7とを備えている。

【0021】積層体3の内部には、内部導体膜としての第1の内部電極8と第2の内部電極9とが交互に配置される。第1の内部電極8は、第1の外部電極6に電気的に接続されるように、各端縁を第1の端面4に露出させた状態で誘電体セラミック層2間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成され、第2の内部電極9は、第2の外部電極7に電気的に接続されるように、各端縁を第2の端面5に露出させた状態で誘電体セラミック層2間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成される。

【0022】また、必要に応じて、外部電極6および7は、それぞれ、Ni、Cu、Ni-Cu合金等からなる第1のめっき層10および11によって被覆され、さらに、これら第1のめっき層10および11上に、それぞれ、半田、錫等からなる第2のめっき層12および13が形成されてもよい。

【0023】このような積層セラミックコンデンサ1において、その積層体3に備える誘電体セラミック層2が、この発明に係るペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を含む粉末を焼成して得られた誘電体セラミックから構成される。このペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の詳細については後述する。

【0024】また、内部電極8および9を形成するため、たとえば、Niを主成分とする導電性ペーストが用いられる。

【0025】また、外部電極6および7は、たとえば、 $B_2O_3-Li_2O-SiO_2-BaO$ 系ガラスフリットを含有する銀ペーストを塗布し、これを還元性雰囲気中において焼き付けることによって形成されることができ。

【0026】なお、内部電極8および9ならびに外部電極6および7のための上述した材料は、特に限定されるものではない。たとえば、外部電極6および7の形成のために、内部電極8および9と同じ材料を用いることもできる。

また、前述した誘電体セラミック層2を構成する誘電体セラミックからなる積層体3に用いられるペロブスカイト構造を有する酸化物粉末は、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の金属酸化物粉末を用意するとともに、金属水酸化物粉末を用意し、これら金属酸化物粉末と金属水酸化物粉末とを混合し、得られた混合粉末を、全圧が 1×10^{-2} Pa以下の大気雰囲気中において、 $600 \sim 1100$ ℃の温度下で熱処理することによって製造されることができる。

【0028】このようにして得られた酸化物粉末は、熱処理工程の後、通常、解砕されるが、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下の粒子径を与えることができる。したがって、この酸化物粉末を用いて得られた誘電体セラミックからなる誘電体セラミック層2を容易に薄層化することができる。

【0029】また、得られた酸化物粉末の結晶格子の c/a 軸比を1.0033以上とすることができ、十分な強誘電性を発現させることができ、誘電体セラミック層2を構成する誘電体セラミックの原材料として好適に用いることができる。

【0030】上述した金属酸化物粉末としては、典型的には、酸化チタン粉末が用いられ、金属水酸化物粉末としては、典型的には、水酸化バリウム粉末が用いられ、得ようとするペロブスカイト構造を有する酸化物粉末は、典型的には、チタン酸バリウムである。

【0031】前述したように、原料塩として、水酸化バ

(4)

5

リウムのような金属水酸化物を用いながら、熱処理工程において、 1×10^{-2} Pa以下というように減圧することによって、雰囲気中の二酸化炭素の絶対量を減らし、それによって、金属水酸化物が二酸化炭素と反応して、炭酸バリウムのような金属炭酸塩が合成されないようにすることができる。したがって、水酸化バリウムのような金属水酸化物は、脱水反応に伴い、酸化バリウムのような酸化物になった後、酸化チタンのような金属酸化物と反応する。

【0032】このように、炭酸バリウムのような金属炭酸塩が関係する反応を経由しないで、チタン酸バリウムの
10 ようなペロブスカイト構造を有する酸化物を生成させることができるので、反応を低温で進行させることができ、その結果、粒成長を生じにくくすることができる。

【0033】したがって、粒子径が小さく、かつ c/a 軸比が大きく、十分な強誘電性を示す、チタン酸バリウム粉末のようなペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を得ることができる。

【0034】また、酸化チタンのような金属酸化物と水酸化バリウムのような金属水酸化物とを減圧下で熱処理
20 することによって、生成されたチタン酸バリウムのようなペロブスカイト構造を有する酸化物は、大気圧下で熱処理する場合と比較して、粒成長が進行しにくくなり、また、結晶性を向上させることができる。

【0035】他方、全圧が 1×10^{-2} Pa以下というように減圧を行なわないと、金属水酸化物が二酸化炭素と反応して金属炭酸塩が合成されやすくなり、そのため、熱処理温度を高く設定しないと、完全に反応を終了させることができなくなり、このような熱処理温度の高温化によって、粒成長が起これ、
30 してしまう。

【0036】前述したように、ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を製造するために用いられる金属酸化物粉末として、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上というように粒子径の小さいものが用いられたのは、次の理由による。

【0037】すなわち、熱処理工程において、金属水酸化物が金属酸化物に拡散することによって、ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末が得られることになるので、得られた酸化物粉末の粒子径は、用いられた金属酸化物粉末の比表面積、言い換えると粒子径に影響されることになる。このため、粒子径の小さいペロブスカイト
40 構造を有する酸化物粉末を得ようとするには、用いられる金属酸化物粉末は、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上というように、粒子径の小さいものでなければならない。

【0038】また、熱処理工程において、温度条件を $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲に選ばれたのは次の理由によ

6

る。

【0039】すなわち、熱処理温度が 600°C 未満では、得られたチタン酸バリウムのようなペロブスカイト構造を有する酸化物の結晶構造が立方晶となつて、 c/a 軸比が 1.0000 となり、強誘電性を発現しなくなり、誘電体セラミックのための材料として用いるには不都合であるためである。他方、熱処理温度が 1100°C を超えると、ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末が粒成長して、粒径が $0.2 \mu\text{m}$ を超え、誘電体セラミック層2の薄層化には適さなくなるためである。

【0040】なお、ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を焼成して得られた誘電体セラミックは、チタン酸バリウムなどのペロブスカイト構造を有する酸化物に、必要とされる特性に応じて、Ca、Zr、Mn、Mg、希土類元素などの特性改質用の添加剤、または、B、Li、Siなどを成分とする焼結助剤を添加して作製された誘電体セラミックであってもよい。

【0041】以下に、この発明を、酸化チタン粉末と水酸化バリウム粉末とを用いてチタン酸バリウム粉末を製造する、より特定のな実施形態に基づいて、より具体的な実験例に関連して説明する。

【0042】

【実験例】まず、出発原料として、水酸化バリウム粉末と、比表面積が、表1および表2に示すように、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ および $30 \text{ m}^2/\text{g}$ の各々の酸化チタン粉末を準備した。

【0043】次に、これら出発原料を、Ba/Tiモル比が 1.00 になるように秤量し、湿式混合した。

【0044】次に、この混合物を、蒸発乾燥工程に付して、混合粉末を取り出した後、この混合粉末を、全圧が、表1および表2に示すように、大気圧、 1×10^{-1} Pa、 1×10^{-2} Pa、および 1×10^{-3} Paの各々となつて、
50 どのようにして圧力をそれぞれ調整したバッチ炉にて、表1および表2に示すように、 500°C 、 600°C 、 800°C 、 1000°C 、 1100°C および 1200°C の各温度で5時間熱処理し、チタン酸バリウム粉末を得た。

【0045】このようにして得られた各試料に係るチタン酸バリウム粉末について、電子顕微鏡を用いて観察することによって粒子径を測定し、また、X線回折を行ない、かつリートベルト解析を行なって c/a 軸比を求めた。これらの結果および総合判定結果が、表1および表2に示されている。

【0046】

【表1】

(5)

| 試料 番号 | 全圧 (Pa) | 熱処理温度 (°C) | 酸化チタン の比表面積 (m ² /g) | チタン酸バリウム の粒子径 (nm) | c/a軸比 | 判定 |
|----------|--------------------|---------------|---------------------------------------|--------------------------|--------|----|
| 1 | 大気圧 | 1000 | 5 | 387 | 1.0024 | × |
| 2 | 大気圧 | 1000 | 10 | 273 | 1.0021 | × |
| 3 | 大気圧 | 1000 | 15 | 205 | 1.0019 | × |
| 4 | 大気圧 | 1000 | 30 | 198 | 1.0017 | × |
| 5 | 1×10^{-1} | 1000 | 5 | 336 | 1.0028 | × |
| 6 | 1×10^{-1} | 1000 | 10 | 247 | 1.0026 | × |
| 7 | 1×10^{-1} | 1000 | 15 | 170 | 1.0025 | × |
| 8 | 1×10^{-1} | 1000 | 30 | 146 | 1.0022 | × |
| 9 | 1×10^{-2} | 500 | 5 | 395 | 1.0000 | × |
| 10 | 1×10^{-2} | 500 | 10 | 181 | 1.0000 | × |
| 11 | 1×10^{-2} | 500 | 15 | 129 | 1.0000 | × |
| 12 | 1×10^{-2} | 500 | 30 | 43 | 1.0000 | × |
| 13 | 1×10^{-2} | 600 | 5 | 401 | 1.0069 | × |
| 14 | 1×10^{-2} | 600 | 10 | 183 | 1.0084 | ○ |
| 15 | 1×10^{-2} | 600 | 15 | 142 | 1.0057 | ○ |
| 16 | 1×10^{-2} | 600 | 30 | 45 | 1.0052 | ○ |
| 17 | 1×10^{-2} | 800 | 5 | 415 | 1.0086 | × |
| 18 | 1×10^{-2} | 800 | 10 | 187 | 1.0080 | ○ |
| 19 | 1×10^{-2} | 800 | 15 | 143 | 1.0076 | ○ |
| 20 | 1×10^{-2} | 800 | 30 | 53 | 1.0085 | ○ |
| 21 | 1×10^{-2} | 1000 | 5 | 425 | 1.0085 | × |
| 22 | 1×10^{-2} | 1000 | 10 | 195 | 1.0082 | ○ |
| 23 | 1×10^{-2} | 1000 | 15 | 162 | 1.0078 | ○ |
| 24 | 1×10^{-2} | 1000 | 30 | 124 | 1.0080 | ○ |
| 25 | 1×10^{-2} | 1100 | 5 | 435 | 1.0085 | × |
| 26 | 1×10^{-2} | 1100 | 10 | 198 | 1.0084 | ○ |
| 27 | 1×10^{-2} | 1100 | 15 | 172 | 1.0082 | ○ |
| 28 | 1×10^{-2} | 1100 | 30 | 143 | 1.0080 | ○ |

【0047】

【表2】

(6)

9

10

| 試料 番号 | 全圧 (Pa) | 熱処理温度 (°C) | 酸化チタン の比表面積 (m^2/g) | チタン酸バリウム の粒子径 (nm) | c/a軸比 | 判定 |
|----------|--------------------|---------------|---|--------------------------|--------|----|
| 29 | 1×10^{-2} | 1200 | 5 | 475 | 1.0090 | × |
| 30 | 1×10^{-2} | 1200 | 10 | 332 | 1.0089 | × |
| 31 | 1×10^{-2} | 1200 | 15 | 301 | 1.0089 | × |
| 32 | 1×10^{-2} | 1200 | 30 | 298 | 1.0088 | × |
| 33 | 1×10^{-3} | 500 | 5 | 378 | 1.0000 | × |
| 34 | 1×10^{-3} | 500 | 10 | 176 | 1.0000 | × |
| 35 | 1×10^{-3} | 500 | 15 | 123 | 1.0000 | × |
| 36 | 1×10^{-3} | 500 | 30 | 41 | 1.0000 | × |
| 37 | 1×10^{-3} | 800 | 5 | 383 | 1.0071 | × |
| 38 | 1×10^{-3} | 600 | 10 | 182 | 1.0065 | ○ |
| 39 | 1×10^{-3} | 600 | 15 | 139 | 1.0081 | ○ |
| 40 | 1×10^{-3} | 600 | 30 | 44 | 1.0058 | ○ |
| 41 | 1×10^{-3} | 800 | 5 | 390 | 1.0087 | × |
| 42 | 1×10^{-3} | 800 | 10 | 187 | 1.0082 | ○ |
| 43 | 1×10^{-3} | 800 | 15 | 145 | 1.0078 | ○ |
| 44 | 1×10^{-3} | 800 | 30 | 51 | 1.0071 | ○ |
| 45 | 1×10^{-3} | 1000 | 5 | 401 | 1.0088 | × |
| 46 | 1×10^{-3} | 1000 | 10 | 193 | 1.0085 | ○ |
| 47 | 1×10^{-3} | 1000 | 15 | 152 | 1.0081 | ○ |
| 48 | 1×10^{-3} | 1000 | 30 | 115 | 1.0083 | ○ |
| 49 | 1×10^{-3} | 1100 | 5 | 412 | 1.0089 | × |
| 50 | 1×10^{-3} | 1100 | 10 | 197 | 1.0089 | ○ |
| 51 | 1×10^{-3} | 1100 | 15 | 178 | 1.0087 | ○ |
| 52 | 1×10^{-3} | 1100 | 30 | 135 | 1.0085 | ○ |
| 53 | 1×10^{-3} | 1200 | 5 | 425 | 1.0091 | × |
| 54 | 1×10^{-3} | 1200 | 10 | 301 | 1.0090 | × |
| 55 | 1×10^{-3} | 1200 | 15 | 287 | 1.0090 | × |
| 56 | 1×10^{-3} | 1200 | 30 | 256 | 1.0089 | × |

【0048】表1に示すように、全圧が大気圧または 1×10^{-1} Paの条件下で熱処理を行なった試料1～8においては、粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下であるといった条件およびc/a軸比が1.0033以上といった条件の双方を満足するチタン酸バリウム粉末を得ることができなかった。これは、大気圧ないし 1×10^{-1} Paでは、水酸化バリウムが、炭酸バリウムになってから、酸化チタンと反応して、チタン酸バリウムになったことに起因するものと考えられる。

【0049】また、表1および表2に示すように、 1×10^{-2} Paまたは 1×10^{-3} Paの圧力条件下で熱処理を行なった試料のうち、比表面積が $10 \text{m}^2/\text{g}$ 未満である $5 \text{m}^2/\text{g}$ の酸化チタン粉末を用いた試料9、13、17、21、25、29、33、37、41、45、49および53においては、酸化チタン粉末の粒子径が大きいことに起因して、得られたチタン酸バリウム粉末は、その粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ を超えるまで粒成長していた。

【0050】また、表1および表2に示すように、600℃未満の500℃の温度で熱処理を行なった試料9～12および33～36においては、c/a軸比が1.0000の立方晶チタン酸バリウムが得られた。

【0051】他方、1100℃を超える1200℃の温

度で熱処理を行なった試料29～32および53～56においては、粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ を超えるまで粒成長した。

【0052】以上の試料については、表1および表2の「判定」の欄に、不都合であることを表わす「×」が付されている。

【0053】これらに対して、表1および表2の「判定」の欄に、良好であることを表わす「○」が付された試料14～16、18～20、22～24、26～28、38～40、42～44、46～48および50～52においては、用いられた酸化チタン粉末の比表面積が $10 \text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、熱処理工程での全圧が 1×10^{-2} Pa以下であり、熱処理工程での温度が600～1100℃の範囲にあるという条件をすべて満足しているので、粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下であり、かつc/a軸比が1.0033以上のチタン酸バリウム粉末を得ることができた。

【0054】以上のような実験例は、ペロブスカイト構造を有する酸化物粉末として、酸化チタン粉末と水酸化バリウム粉末とを用いて合成されたチタン酸バリウム粉末を製造する場合についてのものであったが、金属酸化物粉末と金属水酸化物粉末とその他の組み合わせを用いて、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チ

(7)

11

タン酸鉛、ジルコン酸鉛などのペロブスカイト構造を有する酸化物の合成、またはこれらの混合物や固溶体の合成を行なった場合にも、同様の結果が得られることが確認されている。

【0055】また、この発明に係る誘電体セラミックは、積層セラミックコンデンサにおける誘電体セラミック層を構成するためだけでなく、たとえば、複数の誘電体セラミック層と複数の内部導体膜とを積層した構造を有する積層体を備える他の積層セラミック電子部品における誘電体セラミック層を構成するために用いることも、さらには、積層セラミック電子部品以外のセラミック電子部品における誘電体セラミック部分を構成するためにも用いることができる。要するに、誘電体セラミックと、誘電体セラミックに関連して設けられた導体とを備える、セラミック電子部品であれば、どのような形式のセラミック電子部品であっても、この発明を適用することができる。

【56】

【発明の効果】以上のように、この発明に係るペロブスカイト構造を有する酸化物粉末の製造方法によれば、粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下と小さく、かつ c/a 軸比が 1.0033 以上と大きく、十分な強誘電性を示す、チタン酸バリウム粉末のようなペロブスカイト構造を有する酸化物粉末を得ることができる。

【0057】したがって、この酸化物粉末を用いると、

12

誘電率の高い、高性能のセラミック電子部品、たとえば積層セラミックコンデンサのような積層セラミック電子部品を、比較的低い焼成温度によって得ることができる。

【0058】特に、積層セラミックコンデンサのように、複数の誘電体セラミック層と複数の内部導体膜とを積層した構造を有する積層体を備える積層セラミック電子部品における誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックを得るために、この発明に係る酸化物粉末が用いられたときには、誘電体セラミック層の厚みがたとえば $1\mu\text{m}$ 以下というように薄層化されても、高い信頼性をもって、優れた性能を有する積層セラミック電子部品を問題なく製造することができる。たとえば積層セラミックコンデンサに適用されたときには、小型で大容量の積層セラミックコンデンサを容易に得ることができる。

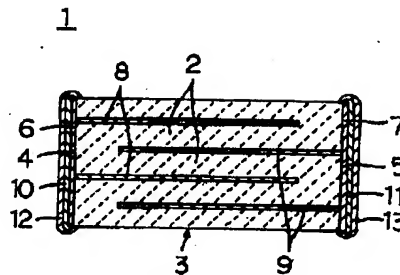
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態によるセラミック電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサの正面図である。

【符号の説明】

- 1 積層セラミックコンデンサ（セラミック電子部品）
- 2 誘電体セラミック層
- 6, 7 外部電極（導体）
- 8, 9 内部電極（導体）

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA10 AA16 BA09 CA01 GA01
GA08 GA11
4G031 AA06 AA11 BA09 CA01 GA01
GA03
5G303 AA01 AB06 BA12 CA01 CB03
CB35 DA05